

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

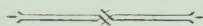
présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

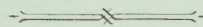
Andrée KAHN-HARARI

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES



SUJET DE LA THÈSE :

Contribution à l'étude structurale
de quelques oxydes mixtes MO_2 , $n\text{TiO}_2$ et des
phases formées au cours de leur réduction.



Soutenue le 20 mars 1970 devant la commission d'examen.

M. G. CHAUDRON	Président
M. A. MICHEL	Examineurs
M. R. COLLONGUES	
M. P. LARUELLE	
M. M. HUBER	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551501_0002

ARTICLE PRINCIPAL

recouvrant en partie

LA THÈSE DE DOCTORAT ÈS SCIENCES PHYSIQUES

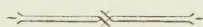
présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

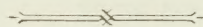
Andrée KAHN-HARARI

pour obtenir le grade de
DOCTEUR ÈS SCIENCES



SUJET DE LA THÈSE :

Contribution à l'étude structurale
de quelques oxydes mixtes MO_2 , $n\text{TiO}_2$ et des
phases formées au cours de leur réduction.



Soutenue le 20 mars 1970 devant la commission d'examen.

M. G. CHAUDRON	Président
M. A. MICHEL	Examineurs
M. R. COLLONGUES	
M. P. LARUELLE	
M. M. HUBER	

LABORATOIRE DE CHIMIE APPLIQUÉE DE L'ÉTAT SOLIDE. CENTRE D'ÉTUDES DE CHIMIE MÉTALLURGIQUE

(Professeur R. COLLONGUES)

15, Rue Georges-Urbain — F 94 - Vitry-sur-Seine

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE QUELQUES OXYDES MIXTES MTiO_4 ET MTi_2O_6 (*)

Par

ANDRÉE KAHN-HARARI

L'étude des composés formés par l'oxyde de titane avec d'autres oxydes a connu d'importants développements au cours de la dernière décennie, en raison des propriétés diélectriques fort intéressantes de ces composés. Or ces propriétés ne peuvent être expliquées qu'à l'aide d'une connaissance approfondie de la structure cristalline de ces oxydes mixtes.

Les oxydes MO_2 super-réfractaires tels que ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , ThO_2 ont déjà fait l'objet de travaux dans notre Laboratoire (1) (2) (3). Les composés qu'ils forment avec l'oxyde de titane ont été mis en évidence mais peu d'études structurales systématiques leur ont été consacrées.

L'étude structurale des oxydes HfTiO_4 , ZrTiO_4 , CeTi_2O_6 et ThTi_2O_6 a été possible grâce aux monocristaux de certains d'entre eux, obtenus par une méthode dérivant de la méthode des flux.

L'étude des oxydes mixtes MO_2 , $n\text{TiO}_2$ permet de les situer par rapport aux composés de formule générale ABO_4 et AB_2O_6 où A et B sont tous deux des cations hexacoordinés. De plus elle met en évidence leur caractère structural particulier, à savoir la charpente d'octaèdres TiO_6 . Cette étude fait également apparaître une filiation entre les structures considérées et celles de différentes formes allotropiques de l'oxyde de titane TiO_2 .

D'autre part le comportement de ces oxydes en milieu réducteur est étudié entre 1 000 et 2 500° C.

Le comportement de Ti^{IV} vis-à-vis de la réduction dépend non seulement des traitements thermiques appliqués mais aussi de l'oxyde MO_2 auquel TiO_2 est associé dans l'oxyde mixte. C'est pourquoi nous distinguerons les oxydes MO_2 non réductibles dans nos conditions expérimentales et les oxydes MO_2 sensibles à la réduction.

Élaboration de monocristaux d'oxydes réfractaires MO_2 et d'oxydes mixtes MO_2 , $n\text{TiO}_2$ par la méthode d'évaporation de flux

Les oxydes réfractaires d'éléments tétravalents tels que TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , ThO_2 et les oxydes mixtes HfTiO_4 , ThTi_2O_6 ont des points de fusion compris entre 1 850° et 3 300° C, ce qui explique que nous ayons choisi un procédé permettant de travailler à température plus basse : la méthode d'évaporation de flux.

A une température constante déterminée, le solvant

est lentement évaporé. Son élimination entraîne la sur-saturation de la solution en composé à cristalliser, d'où la précipitation de celui-ci. Les fondants utilisés présentent des tensions de vapeur non négligeables, c'est pourquoi nous avons choisi une méthode d'évaporation, de préférence à un refroidissement (4).

Le flux choisi est le borate de sodium $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Il

(*) Cet article constitue la dernière partie du travail de thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de Mme KAHN, soutenue le 20 mars 1970 à la Faculté des Sciences de Paris devant la Commission d'Examen (MM. CHAUDRON, Président ; COLLONGUES, MICHEL, LARUELLE et HUBER, Examinateurs).

Le mémoire complet est enregistré au C. N. R. S. sous le n° A. O. 4048.

fond à 741° C et présente dès 1 100° C une tension de vapeur notable. A 1 200° C, il dissout de 10 à 25 p. 100 en poids d'oxyde MO_2 . Enfin, le tétraborate est soluble dans l'eau bouillante, ce qui permet une récupération aisée des cristaux formés. Il paraît difficile de substituer Na^+ au cation M^{4+} de l'oxyde, en raison de la différence de charge, bien que les rayons ioniques aient des valeurs comparables ($r_{\text{Na}^+} = 0,97 \text{ \AA}$, $0,68 \leq r_{\text{M}^{4+}} \leq 1,04 \text{ \AA}$). Les risques de pollution par le flux semblent donc limités. Cependant, nous avons cherché à estimer la quantité de sodium contenue dans les cristaux préparés à partir d'un flux de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, au moyen de l'analyse par activation, dans un flux de neutrons.

La teneur en sodium de trois séries de cristaux, préparés dans des conditions variables, est à peu près cons-

tante, de l'ordre de 350 à 400 p. p. m. de sodium. Ce taux de pollution est plus faible que celui qui existe dans des cristaux préparés dans des flux à base d'oxyde de plomb par exemple (500 à 600 p. p. m. de Pb^{2+} et parfois davantage).

Aucune distorsion du flux de neutrons due à la présence de bore (capteur de neutrons très efficace) n'a été mise en évidence. On peut en conclure que le bore n'est présent qu'en très faible teneur dans nos cristaux (de l'ordre de quelques p. p. m.).

Nous avons préparé des cristaux d'oxydes TiO_2 , ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 et ThO_2 dans un premier temps, puis des cristaux d'oxydes mixtes HfTiO_4 , ThTi_2O_6 et $(\text{Th}, \text{Ce})\text{Ti}_2\text{O}_6$ (5).

ÉTUDE STRUCTURALE DES OXYDES M^{IV}O_2 , $n\text{TiO}_2$

Parmi les composés formés par l'oxyde de titane avec les oxydes de métaux tétravalents, on distingue ceux de formule MTiO_4 et ceux de formule MTi_2O_6 , suivant la valeur du rayon de l'ion M^{4+} . Ce rayon est plus petit

dans les composés MTiO_4 que dans les composés MTi_2O_6 . Les deux types de composés définis ne se rencontrent pas dans un même diagramme d'équilibre.

Composés MTiO_4

Nous nous sommes intéressé plus particulièrement aux composés homologues ZrTiO_4 et HfTiO_4 . Ces oxydes mixtes présentent le même diagramme de Debye-Scherrer, lequel s'apparente beaucoup à celui de $\text{PbO}_2\alpha$. Cette variété allotropique du bioxyde de plomb cristallise dans le système orthorhombique ; la structure peut être décrite comme un empilement compact pseudo-hexagonal d'atomes d'oxygène dans lequel le plomb occupe la moitié des sites octaédriques.

Dans le cas où deux cations M^{4+} et Ti^{4+} remplacent Pb^{4+} , la question se pose de connaître la répartition de ces cations dans les sites métalliques du réseau : la distribution des atomes M et Ti peut être statistique, ou au contraire, un ordre peut s'établir entre M et Ti. Aucune raie supplémentaire n'a été décelée sur les diagrammes de poudre après traitement thermique prolongé de ces oxydes mixtes à des températures comprises entre 1 000° et 1 400° C.

L'oxyde mixte ZrTiO_4 , seul composé défini dans le système $\text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, a déjà fait l'objet de nombreuses études (1) (6).

Une structure est proposée pour ce composé, à partir de mesures radiocristallographiques effectuées sur des échantillons polycristallins par R. E. Newnham. L'auteur établit une comparaison avec les structures de la columbite (Fe, Mn) Nb_2O_6 et de NiWO_4 (7), dans lesquelles la répartition des cations est ordonnée. Mais son travail le conduit à proposer une distribution statistique des cations Zr^{4+} et Ti^{4+} dans les sites métalliques du réseau.

G. Blasse, au contraire, en se fondant sur l'étude des solubilités de ZrO_2 et TiO_2 dans ZrTiO_4 , préconise un ordre plus ou moins partiel entre les cations : comme ZrO_2 est presque insoluble dans ZrTiO_4 , alors que 10

à 20 p. 100 de TiO_2 peuvent y être dissous, on pourrait en déduire que Zr et Ti ne sont pas interchangeables. G. Blasse se réfère également à la déformation du réseau des anions qui est d'autant plus accentuée que le degré d'ordre est élevé (8).

Devant cette alternative, seule la résolution complète de la structure, par diffraction des rayons X sur un monocristal, permettrait de conclure. Il ne nous a pas été possible d'obtenir des monocristaux de ZrTiO_4 . Par contre l'oxyde mixte HfTiO_4 , également seul composé défini du système $\text{HfO}_2 - \text{TiO}_2$, a été préparé sous forme d'aiguilles monocristallines. A l'aide de ces cristaux, nous avons déterminé la structure du composé HfTiO_4 , c'est-à-dire précisé les paramètres de la maille élémentaire, la répartition des atomes dans cette maille et les distances interatomiques (9).

Les aiguilles monocristallines de HfTiO_4 préparées par la méthode des flux sont transparentes, de forme prismatique et ont pour dimensions moyennes $5 \times 0,2 \times 0,2 \text{ mm}$. Les faces de croissance sont bien définies et l'étude goniométrique permet de préciser l'angle des dièdres qu'elles forment : la section du cristal est un losange dont les angles sont de 100 et 80°.

Les diagrammes de cristal tournant, réalisés sur un monocristal avec la radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre ($\lambda_{\text{K}\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$), ont confirmé les premières indications provenant de la comparaison des diagrammes de poudre de HfTiO_4 et $\text{PbO}_2\alpha$: le composé cristallise dans le système orthorhombique. Des spectres enregistrés avec un cristal orienté successivement dans les trois directions principales ont fourni les valeurs des trois paramètres de la maille élémentaire :

$$a = 4,758 \text{ \AA} \quad b = 5,601 \text{ \AA} \quad c = 5,072 \text{ \AA}$$

L'axe d'allongement du cristal correspond à la direction $[001]$ et les faces latérales sont des plans (110) . Nous avons enregistré des spectres de Weissenberg avec le rayonnement K_α du molybdène ($\lambda_{K\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$), en faisant osciller le cristal autour des trois axes principaux, parallèles aux directions $[h00]$, $[0k0]$, et $[00l]$. L'examen de ces spectres donne les conditions d'existence des réflexions (hkl) :

$$\begin{array}{ll} h00 : h = 2n & hk0 : h + k = 2n \\ 0k0 : k = 2n & h0l : l = 2n \\ 00l : l = 2n & 0kl : k = 2n \\ & hkl : \text{pas de conditions} \end{array}$$

Nous avons en outre remarqué que de nombreuses réflexions (hkl) obéissent à la condition $h + k = 2n$.

Ces conditions correspondent au groupe spatial Pbcn (D_{2h}^{14}), dans le système orthorhombique.

Les mesures de densité effectuées sur le composé nous ont permis de fixer à 2 le nombre de formules HfTiO_4 dans la maille élémentaire (densité théorique 7,18). Il faut donc placer quatre atomes métalliques ($2\text{Hf} + 2\text{Ti}$) dans cette maille. Le groupe d'espace Pbcn admet 8 positions générales équivalentes ; ces atomes métalliques sont donc situés en position particulière de multiplicité 2 ou 4. Il n'existe pas de position de multiplicité 2 dans le groupe d'espace considéré. Parmi les positions de multiplicité 4, seules conviennent les positions $4c$ en notation de Wyckoff, pour lesquelles la coordonnée y est variable et x et z ont des valeurs fixées (les autres positions de multiplicité 4 impliquent la condition $l = 2n$ pour les taches hkl , ce qui n'est pas vérifié). A l'ensemble des positions $4c$ correspond une condition supplémentaire pour les indices h, k, l : $h + k = 2n$. Nous avons signalé que cette condition est remplie par un certain nombre de réflexions. Celles qui ne la remplissent pas proviennent donc de la seule contribution des atomes d'oxygène, placés en position générale dans la maille.

Ainsi les atomes métalliques Hf et Ti sont-ils placés en des positions équivalentes qui se déduisent l'une de l'autre par les éléments de symétrie du groupe. Les deux types d'atomes jouent le même rôle et ne peuvent qu'être répartis statistiquement dans les sites métalliques de la structure.

Au terme de cette première étape, nous pouvons donc déjà conclure que l'ordre éventuel entre les cations ne semble pas réalisé. La suite de ce travail est entièrement fondée sur l'exactitude du groupe d'espace déterminé précédemment.

Pour localiser les atomes métalliques dans la structure, nous avons fait appel à la méthode de résolution dite « méthode de l'atome lourd » : on considère que la contribution de l'atome le plus lourd à l'intensité du rayonnement diffracté étant beaucoup plus importante que celle des autres atomes, elle intervient seule, en première approximation, dans les réflexions intenses et contribue de façon prépondérante au signe du facteur de structure $F(hkl)$ soit, pour une structure centrée :

$$F(hkl) = \sum f_i(hkl) \cos 2\pi(hx_i + ky_i + lz_i).$$

Les facteurs $F(hkl)$ sont calculés en tenant compte de cette approximation, et l'on en fait la somme dans tout le volume asymétrique à explorer, afin de dresser une carte tridimensionnelle de la densité électronique dans

cette partie du cristal ; dans la maille élémentaire de HfTiO_4 , la multiplicité d'un atome en position générale est 8 ; le volume asymétrique à explorer sera donc $1/8$ de maille.

Le motif asymétrique est constitué par $2 [\text{HfTiO}_4]/8$, soit un demi-atome métallique et un atome d'oxygène, si l'on prend pour atome métallique M l'ensemble $[\text{Hf} + \text{Ti}]/2$.

Les intensités des réflexions (hkl) ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre Seifert, équipé d'un compteur à scintillation. Le rayonnement utilisé était la radiation K_α du molybdène filtrée par du zirconium ($\lambda_{K\alpha} = 0,7107 \text{ \AA}$). Nous avons eu recours à un berceau d'Euler, dispositif qui a pour but de placer le cristal en position d'équi-inclinaison par rapport au faisceau de rayons X, tout en maintenant dans un plan horizontal les rayons incidents et diffractés ; l'orientation du cristal à l'aide de ce dispositif revient à fixer plusieurs coordonnées angulaires pour chaque réflexion (hkl) enregistrée. L'ensemble de ces valeurs est calculé sur ordinateur CDC 3 600 grâce à un programme conçu à cet effet (10). Sur 225 réflexions enregistrées, 67 étaient très faibles et ont été négligées. Les 158 valeurs restantes ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, par calcul en machine à l'aide du programme Pluton (11).

Le cristal choisi avait pour dimensions : $0,025 \times 0,025 \times 2 \text{ mm}$; sa forme prismatique permettait de l'assimiler à un cylindre de rayon $0,012 \text{ mm}$; ceci nous donnait, pour le coefficient d'absorption μ_R de HfTiO_4 , une valeur de 0,6. Avec la radiation K_α du molybdène nous avons exploré l'espace réciproque jusqu'à l'angle de Bragg limite de 25° environ. La correction d'absorption n'excédait alors pas 2 p. 100 aux angles extrêmes (0° et 25°). Cette correction étant de l'ordre des erreurs de mesures expérimentales, elle ne nous a pas paru indispensable.

Les valeurs $I(h, k, l)$ ainsi mesurées et corrigées ont permis de faire la projection de Patterson de la structure sur le plan $(hk0)$, au moyen d'un photosommateur de von Eller. Le résultat se présente sous la forme du cliché photographique de la figure 1.

On en déduit la seule coordonnée variable y : $y = 0,32$

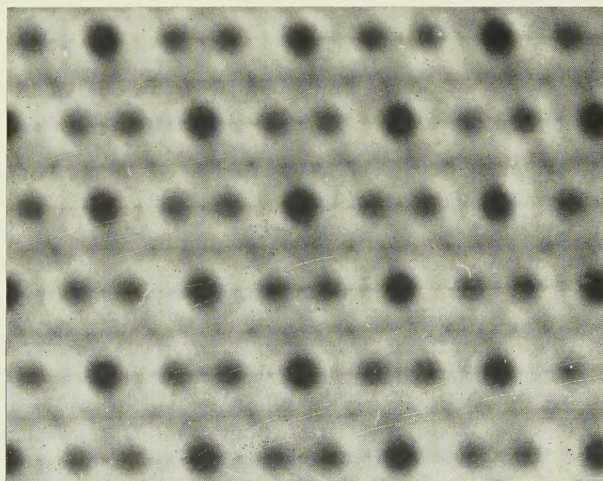


FIG. 1. — Projection de Patterson de la structure HfTiO_4 sur le plan (uv) .

(en fraction de paramètre b). Connaissant alors les 3 coordonnées de l'atome lourd :

$$\frac{x}{a} = 0 \qquad \frac{y}{b} = 0,32 \qquad \frac{z}{c} = 0,25$$

nous avons calculé, en grandeur et en signe, la contribution de l'atome lourd à l'amplitude des réflexions (hkl).

Nous avons utilisé, pour faire le calcul des facteurs de structure et leur sommation dans tout le volume asymétrique à explorer, le programme s'appliquant au calcul des séries de Fourier tridimensionnelles, mis au point par M. Zimmer au Laboratoire de M. Huber (11). Dans un premier temps, nous avons utilisé les coordonnées approchées de l'atome lourd, évaluées sur la projection de Patterson, pour faire une synthèse de Fourier tridimensionnelle. Elle nous a donné l'emplacement précis de l'atome lourd et une position approximative de l'oxygène.

Une série différente, excluant la contribution de l'atome lourd, a permis ensuite de déterminer avec précision les coordonnées de l'oxygène. Elle n'a révélé aucun pic supplémentaire de densité électronique. A ce stade de notre travail, les coordonnées des deux atomes dans la maille cristalline ont les valeurs suivantes :

Atome	$\frac{x}{a}$	$\frac{y}{b}$	$\frac{z}{c}$
Oxygène	0,27	0,12	0,08
Hafnium ou Titane	0	0,316	0,25

Compte tenu de l'hypothèse structurale de départ, ces positions sont compatibles avec l'encombrement stérique des atomes.

Nous avons entrepris alors l'affinement de la structure ébauchée, en utilisant à cette fin le programme Saphyr de Busing et Lévy (12), basé sur la méthode des moindres carrés. Le but du calcul est d'amener le facteur R , défini par :

$$R = \frac{\sum |F_{\text{obs.}}| - \sum |F_{\text{calc.}}|}{\sum |F_{\text{obs.}}|}$$

à prendre la plus petite valeur possible ; on peut agir sur plusieurs paramètres, tels que la position des atomes, leur facteur d'agitation thermique, etc., jusqu'à l'obtention d'un bon accord entre la structure présumée ($F(hkl)$ calculés) et les résultats expérimentaux ($F(hkl)$ observés). Les facteurs d'échelle et de température sont déterminés préalablement par la méthode de Wilson.

Dans les trois premiers cycles d'affinement varient uniquement les coordonnées des atomes et les facteurs d'échelle et de température. La valeur du facteur d'accord R est alors 7,9 p. 100.

Au stade suivant, on tient compte d'éventuelles vibrations thermiques anisotropes pour les atomes, c'est-à-dire de la possibilité qu'a le facteur de température de prendre une valeur différente suivant les trois axes. La valeur de R s'est abaissée à 6,9 p. 100.

La comparaison des amplitudes mesurées et calculées fait apparaître un bon accord en général entre celles-ci, exception faite pour un certain nombre de

TABEAU I

Comparaison des facteurs de structure observés et calculés.

$h \ k \ l$	$F_{(\text{obs.})}$	$F_{(\text{calc.})}$
8 0 4	288.0000	376.6547
4 0 2	1278.0000	1289.7255
6 0 2	873.0000	931.7986
8 0 2	399.0000	460.5619
8 0 0	443.0000	557.5146
6 0 0	793.0000	832.9196
2 0 0	1599.0000	1680.8144
1 3 4	1330.0000	1297.3496
0 0 4	1615.0000	1523.5429
0 0 2	1920.0000	2085.7999
2 0 8	600.0000	596.6802
2 0 6	832.0000	779.5111
4 0 8	387.0000	384.1161
2 0 4	1644.0000	1649.6104
4 0 6	853.0000	817.3319
6 0 6	382.0000	419.6589
4 0 4	1070.0000	1018.0073
2 0 2	2259.0000	2502.7134
4 0 0	2007.0000	1962.9181
6 0 4	690.0000	717.9809
0 0 6	1299.0000	1221.5367
0 0 8	524.0000	519.5075
7 1 0	164.0000	214.1836
5 1 0	620.0000	605.5431
3 1 0	668.0000	645.8991
6 2 0	569.0000	617.1213
4 2 0	1000.0000	960.5669
5 3 0	1046.0000	1079.3113
1 1 0	1245.0000	1286.7164
2 2 0	1639.0000	1597.6580
3 3 0	1575.0000	1486.6464
4 4 0	297.0000	295.0773
6 6 0	343.0000	476.7328
4 6 0	557.0000	645.4385
3 5 0	1168.0000	1152.1088
2 4 0	194.0000	227.9238
4 8 0	401.0000	515.4251
3 7 0	201.0000	206.8344
1 3 0	2134.0000	2127.5982
2 6 0	1008.0000	1003.5558
3 9 0	271.0000	334.0394
2 8 0	702.0000	835.1340
1 5 0	1348.0000	1293.3906
1 7 0	138.0000	225.1645
0 2 8	340.0000	381.9032
0 2 6	552.0000	629.4687
0 2 4	1020.0000	1075.4291
0 4 6	218.0000	201.9156
0 2 2	1520.0000	1588.0334
0 6 4	706.0000	744.3482
0 6 2	724.0000	979.2919
0 2 0	1651.0000	1688.9867
0 4 0	645.0000	642.6507
0 6 0	942.0000	927.0236
0 8 0	688.0000	705.0648
0 0 10	166.0000	295.8623
0 10 0	288.0000	309.1542
5 1 2	420.0000	399.6248
6 2 2	544.0000	546.4563
3 1 2	838.0000	781.5088
6 2 4	451.0000	432.9232
3 1 4	591.0000	546.8439
3 1 6	304.0000	292.3124
4 2 4	745.0000	694.1062
4 2 2	1012.0000	922.7535
5 3 2	965.0000	900.5694
1 1 6	393.0000	418.3243
1 1 4	639.0000	634.9956
2 2 6	595.0000	615.9575
1 1 2	892.0000	921.2325
2 2 4	960.0000	920.9801
3 3 4	1114.0000	1075.3005
2 2 2	1308.0000	1272.6380
1 7 2	185.0000	215.9526
1 5 4	915.0000	920.9291
1 5 2	1367.0000	1221.3155
2 6 2	787.0000	805.3619
1 3 2	1893.0000	1798.3362
2 4 2	308.0000	318.5694
2 4 4	185.0000	179.8921

3 5 2	946.0000	940.8384
3 3 2	1558.0000	1455.1596
1 7 1	1001.0000	972.4316
1 3 3	518.0000	480.8658
1 3 5	382.0000	367.8830
2 4 1	1701.0000	1571.1535
2 4 3	1480.0000	1388.1401
3 5 3	460.0000	460.7694
3 5 1	607.0000	600.7969
4 4 1	1244.0000	1189.2335
3 3 1	513.0000	452.2022
2 2 1	1893.0000	1879.6837
4 4 3	943.0000	935.0677
5 1 1	1120.0000	1054.0601
3 1 1	1892.0000	1823.7474
1 5 5	608.0000	415.7854
1 5 3	747.0000	608.6425
1 5 1	774.0000	715.7741
2 6 1	611.0000	599.4333
1 3 1	767.0000	704.8094
2 6 3	695.0000	712.6099
3 3 3	553.0000	500.7392
1 1 1	2230.0000	2470.5593
2 2 3	942.0000	833.9907
3 3 5	237.0000	259.9526
2 2 5	948.0000	954.5940
1 1 3	1854.0000	1866.2698
1 1 5	1126.0000	1155.1435
5 3 3	222.0000	204.5329
5 3 1	482.0000	377.8704
4 2 1	1002.0000	936.4710
4 2 3	1145.0000	1077.3110
4 2 5	583.0000	546.1595
3 1 5	1065.0000	980.7877
3 1 3	1423.0000	1305.4318
6 2 3	439.0000	464.5496
6 2 1	689.0000	696.0996
0 8 1	181.0000	179.1110
0 6 1	899.0000	854.4116
0 4 1	2000.0000	1902.1880
0 6 3	473.0000	468.8727
0 2 1	1500.0000	1480.0220
0 4 3	1391.0000	1382.6660
0 6 5	476.0000	520.4060
0 4 5	1023.0000	1042.3504
0 2 3	1837.0000	1913.4873
0 4 7	531.0000	631.4695
0 2 5	744.0000	769.3606
0 2 7	413.0000	508.0856
3 0 2	403.0000	359.2162
1 4 2	524.0000	322.1384
1 4 4	189.0000	201.3516
1 2 2	141.0000	75.6873
1 0 4	375.0000	380.8554
1 0 2	604.0000	698.7707
3 0 4	145.0000	222.7427
5 0 4	199.0000	110.4388
4 1 2	58.0000	101.9828
5 2 1	199.0000	146.3187
4 1 1	128.0000	110.5555
3 2 1	338.0000	370.2703
2 1 1	183.0000	113.7742
1 6 1	192.0000	175.1918
1 2 1	722.0000	711.0311

réflexions très faibles, dont nous avons dit précédemment qu'elles étaient dues à la seule contribution de l'oxygène. Les plus faibles d'entre elles (soit 14 réflexions) sont négligées. Le facteur R prend alors la valeur 6,4 p. 100 estimée satisfaisante (tableau I). Il ne faut pas perdre de vue que l'indétermination sur la présence d'un atome Ti ou Hf, dans un site métallique donné, entache d'une légère erreur la position relative des atomes métalliques par rapport aux atomes d'oxygène ; Hf et Ti ne sont pas « identiques » et nous n'obtenons qu'un résultat moyen.

Les valeurs des coordonnées des atomes et de leurs facteurs de température anisotropes, à ce stade ultime de l'affinement, sont données dans le tableau II.

La maille cristalline de l'oxyde mixte HfTiO_4 est représentée sur la figure 2. Elle peut se décrire comme un arrangement pseudo-hexagonal des atomes d'oxy-

TABLEAU II			
Atome		Hf ou Ti	O
Coordonnées	x	0	0,2708
	y	0,3162	0,1138
	z	0,25	0,0788
Facteurs de temp.	β_{11}	0,01387	0,01883
	β_{22}	0,00861	0,0135
	β_{33}	0,01276	0,0165

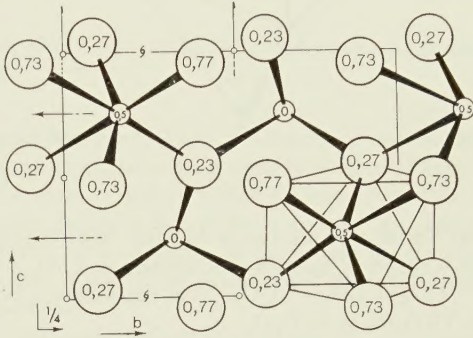


FIG. 2. — Structure de HfTiO_4 :
projection sur le plan (Oy, Oz) .
○ Hf ou Ti, ○ Oxygène.
Les côtes sont exprimées en fractions de paramètre a .

gène où la moitié seulement des sites octaédriques est occupée par un atome métallique Hf ou Ti indifféremment. La déformation du réseau peut s'évaluer par la valeur de $\frac{c}{a}$ dans le réseau hexagonal équivalent, soit approximativement $[a/(1/4b + 1/6c\sqrt{3})]$. La valeur idéale de ce rapport dans un réseau hexagonal compact est 1,633. Dans le cas de HfTiO_4 nous trouvons 1,665.

A partir des coordonnées atomiques les distances interatomiques dans le cristal ont été calculées. Les distances métal-oxygène sont égales à : 1,93 Å, 2,04 Å, 2,18 Å, ce qui est compatible avec les distances Ti — O et Hf — O trouvées dans la littérature :

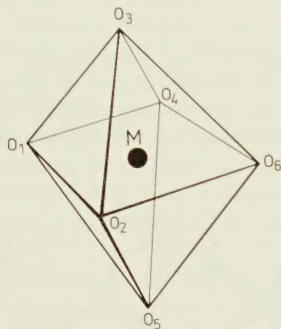
$\text{Ti} - \text{O} : 1,92 \text{ \AA} \text{ et } 1,94 \text{ \AA} ; \text{Hf} - \text{O} : 2,20 \text{ \AA}$

et avec le fait que ce sont des distances moyennes. Les distances oxygène-oxygène sont comprises entre 2,66 et 3,12 Å, ce qui traduit la distorsion des octaèdres d'oxygène (fig. 3).

Au terme de ce travail, nous avons donc pu décrire complètement la structure de l'oxyde mixte HfTiO_4 dans laquelle nous avons trouvé une répartition statistique des cations Hf et Ti. L'analogie des deux composés ZrTiO_4 et HfTiO_4 permettrait sans doute d'étendre nos résultats à ZrTiO_4 . Toutefois ils ne seraient définitifs qu'après étude de ce dernier composé sur un monocristal.

En effet, les deux oxydes n'ont pas un comportement identique, nous en aurons une nouvelle preuve dans le

M—O	MO ₁	1,93 Å	O—O	O ₁ O ₂	2,81 Å	O ₂ O ₆	2,84 Å
	MO ₃	1,93 Å		O ₁ O ₃	3,12 Å	O ₃ O ₄	2,90 Å
	MO ₂	2,04 Å		O ₁ O ₄	2,96 Å	O ₃ O ₆	2,82 Å
	MO ₄	2,04 Å		O ₁ O ₅	2,82 Å	O ₄ O ₅	2,84 Å
	MO ₅	2,18 Å		O ₂ O ₃	2,96 Å	O ₄ O ₆	2,66 Å
	MO ₆	2,18 Å		O ₂ O ₅	2,66 Å	O ₅ O ₆	2,78 Å
M est décentré vers O ₁ et O ₃ .							



chapitre suivant. ZrTiO₄ semble être moins stable que HfTiO₄ puisqu'il se décompose lorsque nous tentons d'en obtenir des cristaux. D'autre part, si ZrTiO₄ est obtenu aisément dès 750° C par chauffage d'un coprécipité des oxydes ZrO₂ et TiO₂, la réaction à l'état solide n'est totale qu'au-delà de 1 350° C.

Il serait donc prématuré d'étendre systématiquement l'analogie des composés HfTiO₄ et ZrTiO₄ à toutes leurs propriétés, en particulier à un phénomène aussi précis que l'ordre dans le réseau cristallin (Hf et Zr ont un rayon ionique très voisin mais l'environnement électronique varie de 40 électrons pour Zr à 72 électrons pour Hf).

FIG. 3. — Distances interatomiques dans HfTiO₄.

Composés MTi₂O₆

Parmi les oxydes mixtes de formule MTi₂O₆, se trouvent les composés connus des systèmes ThO₂ — TiO₂, CeO₂ — TiO₂ et UO₂ — TiO₂. Nous exposons ici la structure de ThTi₂O₆ et CeTi₂O₆.

Les oxydes doubles ThTi₂O₆, CeTi₂O₆ et UTi₂O₆ appartiennent à une même famille de minéraux métamictes que l'on regroupe sous le nom de brannérite. La brannérite UTi₂O₆ contient de nombreuses impuretés (telles que CaO, ThO₂, FeO, SiO₂, etc.) et fut identifiée et analysée par Pabst (13) en 1954. Sa structure fut décrite par Patchett et Nuffield à partir d'un cristal synthétique préparé à haute température (14). Schröke semble, d'autre part, avoir identifié une forme UTi₂O₆ de basse température, de type columbite (15). Les composés étudiés dans ce chapitre présentent une grande analogie avec la brannérite, mais on y observe également des arrangements structuraux d'un type original.

Oxyde mixte ThTi₂O₆. — Un seul composé de formule ThTi₂O₆ a été mis en évidence dans le système ThO₂ — TiO₂ (16). Il présente deux formes allotropiques : la forme α de basse température stable au-dessous de 1 300° C et la forme β, stable de 1 300° jusqu'à la fusion. Les structures des variétés α et β ont été étudiées de façon indépendante.

La structure de la forme β a été déterminée par Wadsley (17) sur un cristal obtenu par réaction et frittage à 1 610° C. Elle est de type brannérite comme le montrent les résultats groupés dans le tableau ci-contre.

Composé	ThTi ₂ O ₆ β	UTi ₂ O ₆ brannérite
Paramètres	$a = 9,822 \text{ Å}$	$a = 9,87 \text{ Å}$
	$b = 3,824$	$b = 3,76$
	$c = 7,036$	$c = 6,95$
	$\beta = 118^{\circ}50'$	$\beta = 119^{\circ}30'$
Volume de la maille	$V = 231,4 \text{ Å}^3$	$V = 224,5 \text{ Å}^3$
Groupements MTi ₂ O ₆ par maille	$Z = 2$	$Z = 2$
Groupe d'espace	$C2/m$	$C2/m$
Densité	$d = 6,08$	$d = 6,35$

La structure de cette phase β est décrite comme une succession de couches d'octaèdres (TiO₆) ; le thorium assure la liaison entre ces couches en occupant la moitié des sites octaédriques qu'elles forment entre elles. Nous reviendrons ultérieurement sur la description de la structure.

Nous avons étudié la structure de la forme α de basse température.

Grâce au procédé de croissance cristalline décrit précédemment (fig. 4), des monocristaux de la phase α ont été préparés à 1 200° C, température comprise dans le domaine de stabilité de cette phase. Le travail réalisé

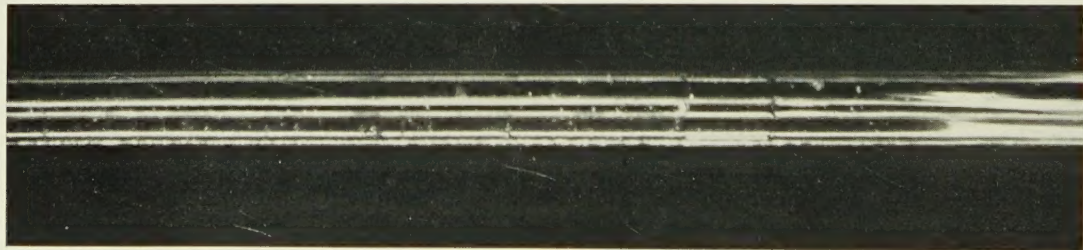


FIG. 4. — Cristal d'oxyde mixte ThTi₂O₆α (× 50).

sur ces monocristaux par Mme Loyer, dans le Laboratoire du Professeur Laruelle, a permis d'élucider complètement la structure de $\text{ThTi}_2\text{O}_6\alpha$ (18).

La maille élémentaire est monoclinique et contient 4 groupements ThTi_2O_6 ; ses paramètres sont :

$a = 10,808 \text{ \AA} ;$
 $b = 8,58 \text{ \AA} ; \quad \beta = 115^\circ 15' ;$
 $c = 5,196 \text{ \AA} ;$
 $V = 436 \text{ \AA}^3 ;$
 $d = 6,46.$

Les extinctions systématiques sont caractéristiques des groupes d'espace Cc et $C2/c$. C'est dans ce dernier que la structure a été finalement affinée. Le tableau III rassemble les coordonnées, en fraction de paramètres, et les facteurs d'agitation thermique des atomes, qui ont conduit à un facteur d'accord R égal à 0,045 en fin d'affinement.

TABLEAU III

Atome	Th	Ti	O _I	O _{II}	O _{III}
<i>x</i> . . .	0	0,23	0,139	0,139	0,136
<i>y</i> . . .	0,191	0,417	0,589	0,256	0,957
<i>z</i> . . .	0,25	0,940	0,028	0,030	0,151
β_{11} . .	0,00093	0,00175	0,00489	0,00361	0,00400
β_{22} . .	0,00171	0,00244	0,00371	0,00208	0,00312
β_{33} . .	0,00384	0,00937	0,00336	0,01057	0,01136
β_{12} . .	0	0,00020	0,00171	0,00226	0,00444
β_{13} . .	0,00007	0,00073	0,00235	0,00341	0,00107
β_{23} . .	0	0,00020	0,00067	0,00197	0,00093

Le thorium est en position particulière sur l'axe de symétrie, tous les autres atomes sont en position générale.

Le trait dominant de cette structure (fig. 5) est la présence de plans d'oxygène entre lesquels s'intercalent les ions métalliques. L'ion titane est au centre d'un octaèdre déformé ; les distances $\text{Ti} - \text{O}$ sont comprises entre 1,87 et 2,01 Å (la longueur moyenne de la liaison $\text{Ti} - \text{O}$ est 1,94 Å dans le rutile) ; les ions thorium sont entourés de six oxygènes proches (distance $\text{Th} - \text{O}$ comprise entre 2,31 et 2,45 Å) et de deux oxygènes plus

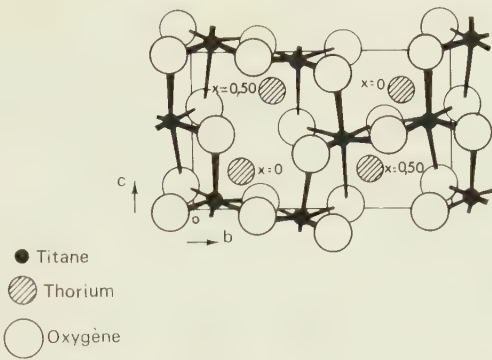


FIG. 5. — Projection sur le plan yOz , de la structure de $\text{ThTi}_2\text{O}_6\alpha$.

éloignés ($\text{Th} - \text{O} = 2,66 \text{ \AA}$) qui ne sont probablement pas liés.

Oxyde double CeTi_2O_6 . — Un seul composé défini de formule CeTi_2O_6 est connu dans le système $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$. Il existe entre 1 300 et 1 350° C, sous une seule forme, isomorphe de $\text{ThTi}_2\text{O}_6\beta$ et de la brannérite. Au-dessous de 1 300° C, il se décompose en oxyde de cérium CeO_2 et en rutile ; 1 350° C est le point de fusion non congruent de ce composé.

Le diagramme de poudre de CeTi_2O_6 a été interprété à l'aide d'une maille monoclinique de paramètres :

$a = 9,84 \text{ \AA} ;$
 $b = 3,75 \text{ \AA} ; \quad \beta = 119^\circ 15'.$
 $c = 6,91 \text{ \AA} ;$

Les composés ThTi_2O_6 et CeTi_2O_6 sont susceptibles de former des solutions solides, de formule $\text{Ce}_x\text{Th}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_6$ et de structure β . L'évolution de coprécipités de différentes compositions a été étudiée par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X. On peut en déduire que la présence de cérium, même en très faible teneur ($x = 0,1$) stabilise la forme β de ThTi_2O_6 puisque celle-ci peut être obtenue dès 800° C environ. D'un autre point de vue, il est possible de considérer que le thorium stabilise le composé CeTi_2O_6 , qui peut être ainsi observé à des températures inférieures à 1 300° C (des cristaux de composition $\text{Ce}_{0,8}\text{Th}_{0,2}\text{Ti}_2\text{O}_6$ ont été préparés à 1 200° C).

En résumé, la solubilité mutuelle des deux oxydes mixtes est pratiquement totale dans le domaine de la phase β , qui s'en trouve notablement agrandi vers les températures inférieures à 1 300° C. Il ne semble pas y avoir de solubilité dans la phase α .

Relations structurales avec les autres composés ABO_4 et AB_2O_6 ,
et les différentes formes de TiO_2

Afin de rendre plus claire la comparaison des différents « titanates » étudiés avec les autres oxydes mixtes ABO_4 et AB_2O_6 , il est utile de rappeler que l'oxyde de titane présente plusieurs formes allotropiques, parmi lesquelles le rutile et une forme TiO_2 _{III} obtenue sous haute pression, que nous décrirons brièvement.

— Le rutile possède une maille cristalline quadratique, de paramètres $a = 4,593 \text{ \AA}$, $c = 2,958 \text{ \AA}$; il y a deux groupes TiO_2 dans la maille. Les anions forment un empilement hexagonal, dans lequel les ions Ti^{4+} occupent la moitié des sites octaédriques. Ceci implique des dimensions limites pour les cations M^{4+} qui pourraient

éventuellement donner un oxyde MO_2 de structure rutile: la valeur de $r_{\text{M}^{4+}}$ doit être comprise entre 0,53 Å ($r_{\text{Ge}^{4+}}$) et 0,84 Å ($r_{\text{Pb}^{4+}}$).

Dans cette structure chaque titane est au centre d'un octaèdre d'oxygène. Un octaèdre (TiO_6) est lié à deux voisins respectivement par une arête, et l'ensemble constitue des chaînes parallèles à la direction c .

— D'autre part plusieurs auteurs ont mis en évidence une phase nouvelle orthorhombique, de type $\text{PbO}_2\alpha$, appelée $\text{TiO}_{2\text{II}}$ (19).

Elle est obtenue sous une pression de 40 à 120 kbar et les paramètres de la maille ont pour valeurs :

$$a = 4,531 \text{ \AA}; \quad b = 5,498 \text{ \AA}; \quad c = 4,90 \text{ \AA}.$$

Il y a 4 formules TiO_2 par maille. La pression a pour effet de modifier la structure pour en accroître la densité; les limites fixées pour $r_{\text{M}^{4+}}$ ne sont alors plus valables, d'où la déformation du réseau cristallin. L'empilement des oxygènes n'est plus rigoureusement hexagonal. La transformation TiO_2 rutile $\rightarrow$ $\text{TiO}_{2\text{II}}$ ne modifie pas les nombres de coordination des atomes Ti et O (respectivement 6 et 3), ce qui se produit généralement sous l'action d'une haute pression, mais correspond à un mode de remplissage différent des sites octaédriques occupés (fig. 6); les octaèdres ne sont plus rangés en files parallèles à la direction c , ils forment des chaînes en zigzag parallèles à cette même direction.

On peut considérer que les composés ABO_4 et AB_2O_6 dérivent d'un oxyde simple MO_2 dans lequel l'ion métallique M serait remplacé par deux ions A et B (dans le rapport $\text{A/B} = 1$ ou $\text{A/B} = 1/2$) (tableau IV).

— Les composés ABO_4 où A et B sont tous deux hexacoordinés, se répartissent en deux groupes principaux. Dans le premier groupe figurent les oxydes mixtes ABO_4 de structure rutile vraie (GaSbO_4 , FeTaO_4 par exemple); cette structure est observée lorsque les ions A et B ont des dimensions voisines, et quand le rayon moyen r_{AB} est compris dans les limites définies plus haut pour le rayon $r_{\text{M}^{4+}}$ des oxydes MO_2 . Il est admis alors que A et B se répartissent statistiquement dans les sites métalliques du réseau. Le second groupe comprend les composés de type $\text{TiO}_{2\text{II}}$ (orthorhombiques ou

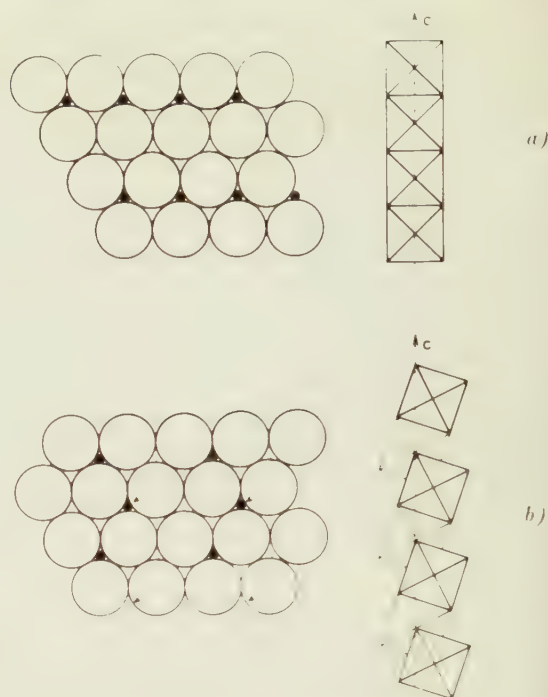


FIG. 6. — Occupation des sites octaédriques.

a) Dans le rutile; b) dans $\text{TiO}_{2\text{II}}$.

monocliniques). On y trouve des distributions ordonnées ou désordonnées des cations. L'oxyde mixte NiWO_4 , monoclinique de type $\text{TiO}_{2\text{II}}$ déformé, offre un exemple de répartition ordonnée; il y a alternance d'atomes Ni ou W entre les couches d'oxygène (fig. 7).

L'oxyde double HfTiO_4 se classe parmi les composés à répartition désordonnée. Nous avons établi que la structure est de type $\text{PbO}_2\alpha$ ou $\text{TiO}_{2\text{II}}$, orthorhombique; puisque l'on ne distingue pas les ions Hf et Ti, la description se ramène à celle d'un oxyde simple MO_2 .

— Les composés AB_2O_6 présentent parfois des répartitions désordonnées de A et B (MgNb_2O_6 a, par exemple, une structure rutile à haute température) mais le

TABLEAU IV

Filiation entre les composés ABO_4 et AB_2O_6 et les deux formes de TiO_2 .

	TiO_2 rutile quadratique		$\text{TiO}_{2\text{II}}$ orthorhombique	
MO_2	$r_{\text{Ti}^{4+}} = 0,68 \text{ \AA}$ $0,53 < r_{\text{M}^{4+}} < 0,75$	TiO_2 SnO_2	$r_{\text{M}^{4+}} > 0,73$	$\text{PbO}_2\alpha$
ABO_4	$r_{\text{A}} \simeq r_{\text{B}} \simeq r_{\text{M}^{4+}}$ Rutile désordonné	FeTaO_4	$r_{\text{A}} \neq r_{\text{B}} \quad r_{\text{B}} \simeq r_{\text{M}^{4+}}$ $\text{TiO}_{2\text{II}}$ désordonné	HfTiO_4
			$\text{TiO}_{2\text{II}}$ ordonné (souvent déformé)	NiWO_4
AB_2O_6	$r_{\text{A}} \simeq r_{\text{B}} \simeq r_{\text{M}^{4+}}$ Rutile désordonné	CoNb_2O_6 (H. T.)	$r_{\text{A}} \neq r_{\text{B}}$ $\text{TiO}_{2\text{II}}$ ordonné = columbite	FeNb_2O_6
	$0,6 < r_{\text{A}} \simeq r_{\text{B}} < 0,75$ Rutile ordonné = trirutile	FeTa_2O_6		
	$r_{\text{A}} \gg r_{\text{B}} \quad r_{\text{B}} \simeq r_{\text{M}^{4+}}$ Trirutile déformé	PbSb_2O_6 $\text{ThTi}_2\text{O}_6 \alpha$		

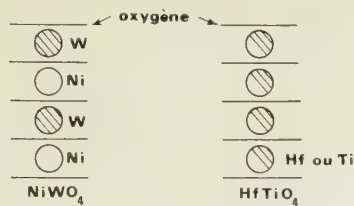


FIG. 7.

plus souvent les ions métalliques ont une distribution ordonnée.

La structure la plus proche du rutile qu'ils puissent adopter est celle du trirutile : les ions A et B se succèdent dans l'ordre A.B.B.A.B.B., le long de l'axe c , dans les sites métalliques du rutile, ce qui entraîne le triplement du paramètre c . Les oxydes présentant cette structure sont ceux pour lesquels les rayons ioniques de A et B sont assez voisins et compris entre 0,6 et 0,75 Å (20). C'est le cas pour l'oxyde MgSb_2O_6 .

Les composés AB_2O_6 peuvent également être de type columbite ou niobite ($[\text{Fe}, \text{Mn}] \text{Nb}_2\text{O}_6$). Dans cet arrangement, comme dans la phase $\text{TiO}_{2\text{II}}$, les atomes ne forment pas un empilement rigoureusement hexagonal ; la maille est orthorhombique. L'ordre s'établit dans la direction du paramètre a de $\text{TiO}_{2\text{II}}$, qui prend une valeur trois fois plus grande.

Lorsque dans AB_2O_6 le cation A est de taille très importante (de l'ordre de 1 Å), la structure de type trirutile subit une déformation ; l'arrangement en couches du réseau hexagonal ou pseudo-hexagonal des anions s'accroît et l'on peut considérer qu'il y a une ségrégation en couches d'octaèdres (BO_6), entre lesquelles viennent s'insérer les ions A ; c'est la structure des composés MSb_2O_6 par exemple, lorsque M est un gros cation tel que Ca, Pb, etc.

C'est dans ces termes que nous avons pu décrire la structure de $\text{ThTi}_2\text{O}_6\alpha$: entre les feuillets d'octaèdres (TiO_6) prennent place les ions thorium qui assurent la cohésion de l'édifice cristallin (fig. 8). Les octaèdres (TiO_6) sont liés à 3 de leurs voisins par 3 arêtes non contiguës. Ceci détermine un assemblage en anneaux de six octaèdres qui constituent les feuillets parallèles denses de la structure. La succession de ces feuillets laisse, suivant l'axe des anneaux, des « colonnes vides »

où viennent se placer les ions thorium (21). Bien que la structure soit très déformée par rapport à la structure initiale, on peut admettre, à la limite, que les polyèdres de coordination du thorium sont aussi des octaèdres, si l'on fait abstraction des deux oxygènes plus éloignés que nous avons considérés comme non liés.

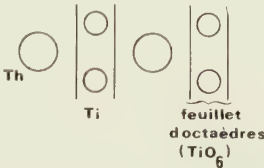


FIG. 8. — Couches d'octaèdres dans la structure de $\text{ThTi}_2\text{O}_6\alpha$.

Dans $\text{ThTi}_2\text{O}_6\beta$, les octaèdres (TiO_6) mettent en commun avec les octaèdres voisins, 3 arêtes dont deux sont adjacentes ; ceci entraîne une disposition des octaèdres en double couche ; en effet les feuillets ont une épaisseur de 4,7 Å, alors que la distance entre deux plans d'oxygène qui limitent un feuillet dans $\text{ThTi}_2\text{O}_6\alpha$ est 2,2 Å.

La structure de la phase α dérive, par une déformation importante, de la structure trirutile et elle seule présente cette alternance des ions A et B entre les plans d'oxygène.

Les composés MTiO_4 et MTi_2O_6 étudiés présentent donc certaines parentés structurales avec l'oxyde de titane sous les formes rutile ou $\text{TiO}_{2\text{II}}$ (22).

Dans l'oxyde HfTiO_4 les deux cations jouent le même rôle, et remplacent statistiquement le titane ; en raison, toutefois, des dimensions de Hf^{4+} , ce composé n'existe que sous la forme de type $\text{TiO}_{2\text{II}}$ orthorhombique.

L'oxyde $\text{ThTi}_2\text{O}_6\alpha$ peut être rapproché du rutile, puisque sa structure dérive d'une structure trirutile déformée. Mais dans ce cas, les deux cations ne sont pas du tout équivalents. La présence d'un ion très gros entraîne une déformation de la structure qui favorise la création de sites métalliques nettement plus grands que ceux du titane ; cette ségrégation en deux types de sites bien distincts a la conséquence suivante : les octaèdres (TiO_6) constituent l'ossature de la structure, la nature du gros cation agit seulement sur les paramètres cristallins.

RÉDUCTION DES OXYDES MO_2 , $n\text{TiO}_2$
(par l'hydrogène et l'oxyde de carbone)

Aspect thermodynamique de la réduction

Nous avons décrit précédemment certains oxydes mixtes MO_2 , $n\text{TiO}_2$ dans lesquels M était le zirconium, le hafnium, le cérium, le thorium. Nous nous proposons d'étudier la réduction de ces composés MTiO_4 et MTi_2O_6 . Dans un premier temps, on peut faire l'approximation suivante : la réduction d'un oxyde MO_2 , $n\text{TiO}_2$ est analogue à celle d'un mélange d'oxydes dont les

constituants conservent leurs stabilités relatives vis-à-vis des agents réducteurs, au sein du mélange. Les éléments Hf, Zr, Th ne présentent pas d'état d'oxydation inférieur à 4 dans nos conditions d'expérience ; par contre le titane et le cérium peuvent en présenter.

La considération des courbes d'Ellingham (23) conduit aux prévisions suivantes (fig. 9) : seuls CeO_2 et TiO_2 peu-

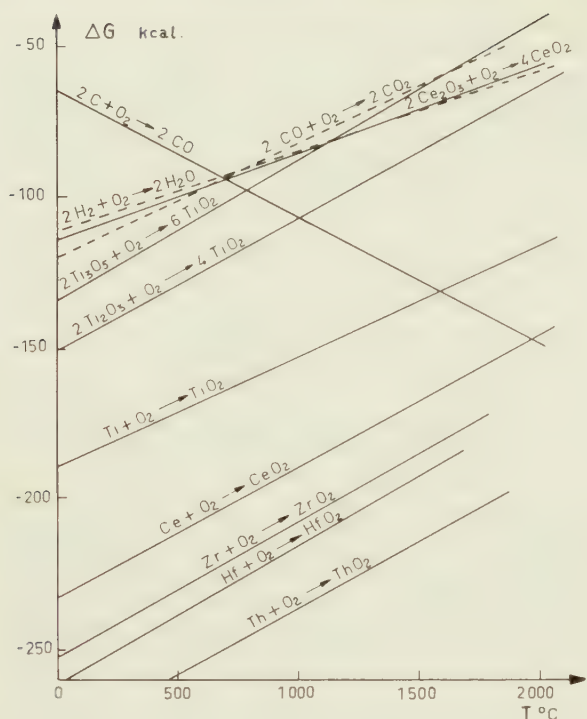


FIG. 9. — Courbes de variation d'enthalpie libre en fonction de la température.

Cas d'un oxyde MO_2 non réductible

Oxydes MTiO_4 . — Les oxydes HfTiO_4 et ZrTiO_4 ont été soumis à la réduction dans les conditions exposées ci-dessus, où seul l'ion titane est susceptible d'être réduit. Les résultats obtenus sont les suivants : au-dessus de $1\,600^\circ\text{C}$, la réduction conduit à une phase cubique de type fluorine, de paramètre égal à $5\text{ \AA}$.

Afin d'évaluer le défaut en oxygène de cette phase cubique, nous l'avons réoxydée totalement à $1\,000^\circ\text{C}$, dans une thermobalance sous courant d'oxygène. L'analyse thermogravimétrique fournit sa composition globale : elle correspond dans tous les cas à la formule $\text{MTiO}_{3,66}$. Si l'on admet que la réduction affecte seulement le titane, on en déduit qu'il se trouve à l'état moyen de $\text{Ti}^{3,33+}$, ce qui correspond sensiblement à Ti_3O_5 et se trouve conforme aux données thermodynamiques.

La phase cubique obtenue par réduction des deux oxydes à haute température est analogue aux formes cubiques stabilisées des oxydes ZrO_2 et HfO_2 (1). La stabilisation est due, dans ce cas, à la formation d'un sous-oxyde TiO_{2-x} ; les lacunes anioniques qui en résultent sont responsables de la formation des composés cubiques HfTiO_{4-x} et ZrTiO_{4-x} .

Par chauffage vers $1\,150^\circ\text{C}$ en milieu inerte, cette phase cubique donne naissance à une phase monoclinique identique à la forme baddeleyite des oxydes ZrO_2 et HfO_2 . Le même résultat est obtenu par réduction directe des oxydes mixtes MTiO_4 à basse température. Il semble que la phase cubique subisse une décomposition eutectoïde analogue à celles que l'on observe dans certaines zircons stabilisées. Cependant aucune trace d'oxyde de titane cristallisé n'est décelée à côté de la phase monoclinique. Le titane toutefois redevient visible après réoxydation complète. En effet un chauffage à l'air vers $1\,000^\circ\text{C}$ donne suivant le cas :

vent être réduits par l'hydrogène et l'oxyde de carbone et donner naissance à l'un des sous-oxydes correspondants :

— Ti_2O_3 , Ti_3O_5 ou $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ (phases de Magnéli) dans le cas de l'oxyde de titane,

— Ce_2O_3 dans le cas de l'oxyde de cérium.

Nous sommes donc conduit à distinguer le cas où l'oxyde MO_2 associé à TiO_2 n'est pas sensible aux agents réducteurs utilisés, dans les conditions d'expérience (ZrO_2 , HfO_2 , ThO_2) et le cas où l'oxyde MO_2 a une stabilité voisine de celle de TiO_2 vis-à-vis de la réduction ; les deux éléments M et Ti peuvent se trouver alors dans des états d'oxydation inférieurs à 4.

Ces réductions sont effectuées à partir de $1\,000^\circ\text{C}$, sous courant de H_2 ou CO dans un four classique, jusqu'à plus de $2\,000^\circ\text{C}$, par chauffage en plasma d'hydrogène (24).

soit HfTiO_4 ,

— soit $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$ (ZrTiO_4 ne se reforme jamais).

Remarque sur l'oxyde mixte ZrTiO_4 . — Bien que ZrTiO_4 et HfTiO_4 soient isomorphes, il est apparu au cours de notre étude que leur comportement différait quelque peu. Nous ne sommes pas parvenu à préparer des monocristaux de ZrTiO_4 ; au terme de chaque essai, l'oxyde mixte était décomposé en ZrO_2 et TiO_2 . Les agents réducteurs provoquent également la décomposition de ZrTiO_4 , comme l'avait déjà mis en évidence H. J. Stoecker (1), ainsi que celle de HfTiO_4 . Mais le composé ZrTiO_4 ne se reforme pas au cours de la réoxydation. Sa stabilité semble pour le moins contestable.

Oxyde ThTi_2O_8 . — Dans ce cas également, un seul des constituants de l'oxyde mixte est sensible à la réduction. L'ion Th^{4+} est stable dans nos conditions opératoires.

Au cours de la réduction de ThTi_2O_8 à haute température ($1\,600$ à $2\,000^\circ\text{C}$), se forme une phase cubique de type fluorine dont le paramètre ($a = 5,59\text{ \AA}$) varie très peu avec la température et est pratiquement égal à celui de la thorine ThO_2 ($a' = 5,595\text{ \AA}$).

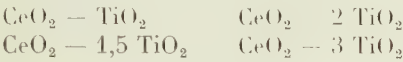
Le défaut en oxygène de cette phase fluorine, par rapport au composé initial a été évalué. La composition globale est $\text{MTi}_2\text{O}_{5,33}$. Ceci correspond à la réduction de TiO_2 en Ti_3O_5 , si nous admettons que le thorium reste sous forme de Th^{IV} , et ce résultat est conforme aux données thermodynamiques de la réduction.

Le cas de l'oxyde mixte CeTi_2O_8 s'est révélé plus complexe et il a nécessité l'étude des phénomènes de réduction dans une partie du système $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$, étude qui fait l'objet du paragraphe suivant.

Cas d'un oxyde MO₂ sensible à la réduction

A l'encontre des expériences précédentes, la réduction des phases du système CeO₂ — TiO₂ se déroule dans des conditions où les deux oxydes constituants sont théoriquement sensibles à la réduction. Rappelons que l'hydrogène agit sur TiO₂ dès 1 100° C (avec formation de sous-oxyde Ti_nO_{2n-1}). La réduction de l'oxyde de cérium est complète lorsque la température est supérieure à 1 250° C. Au-delà de 2 000° C, les deux oxydes peuvent en principe, être réduits jusqu'aux sesquioxides correspondants.

Les réactions de réduction sont effectuées sur des échantillons de compositions suivantes :



Le mélange CeO₂ — 2 TiO₂ donne entre 1 300° et 1 350° C le seul composé défini du système : CeTi₂O₆. Dans tous les autres cas, les échantillons sont constitués par un mélange des deux oxydes.

Mélange de composition CeO₂ — TiO₂. — La réduction à 1 150° C de ce mélange équimoléculaire donne naissance à un produit constitué par plusieurs phases, dont une non identifiée ; lorsque la température de réduction croît, cette phase se développe aux dépens des autres : à la fusion, elle constitue seule le produit de réduction.

La comparaison de son diagramme de Debye-Scherrer et de ceux des composés connus dans les systèmes Ln₂O₃ — TiO₂ a permis d'identifier la phase obtenue comme étant le composé Ce₂Ti₂O₇. Il prend place avec La₂Ti₂O₇ et Nd₂Ti₂O₇ parmi les composés Ln₂Ti₂O₇ qui ne sont pas du type pyrochlore (25). La structure de ces trois oxydes mixtes a été décrite récemment par F. Queyroux (26).

En raison de la grande analogie qu'ils présentent, nous pouvons admettre que Ce₂Ti₂O₇ est lui aussi un composé de la forme Ce₂O₃ — 2 TiO₂, c'est-à-dire que la réduction à haute température a porté uniquement sur l'oxyde de cérium. Le rayon ionique de Ce³⁺ est compris entre celui de La³⁺ et celui de Nd³⁺ (*r*_{La³⁺} = 1,14 Å, *r*_{Ce³⁺} = 1,07 Å, *r*_{Nd³⁺} = 1,04 Å ; d'autre part, *r*_{Ti³⁺} = 0,68 Å). Dans l'hypothèse où Ti^{IV} seul aurait été réduit en Ti^{III}, on aurait *r*_{Ti³⁺} = 0,76 Å et *r*_{Ce⁴⁺} = 0,94 Å ; la similitude des diagrammes de poudre d'un composé Ti₂^{III}Ce₂^{IV}O₇ et de Ln₂^{III}Ti₂^{IV}O₇ par exemple, serait alors tout à fait improbable. De plus une éventuelle réduction de Ti^{IV} et non de Ce^{IV} aurait sans doute conduit au même résultat que la réduction de ThO₂ — 2 TiO₂ : une phase de type fluorine, solution solide CeO₂ — Ti₃O₅.

Enfin, une réduction plus poussée du mélange d'oxydes ou du composé Ce₂Ti₂O₇ devrait conduire à la formation de la pérovskite CeTiO₃. Pratiquement, ce composé n'a jamais été décelé. Rappelons qu'il est préparé par réaction en tube scellé sous vide de Ti₂O₃ et Ce₂O₃.

Les prévisions thermodynamiques ne sont donc pas complètement réalisées puisque le titane reste à l'état de Ti^{IV}.

Mélange de composition CeO₂ — 1,5 TiO₂. — La réduction d'un mélange de 40 p. 100 de CeO₂ et 60 p. 100 de TiO₂, donne les résultats suivants :

— Au-dessous de 1 200° C, il se forme une phase de type pérovskite déformée, accompagnée de traces de sous-oxyde Ti₃O₅. La phase pérovskite obtenue à la fusion est pure et cubique.

La réoxydation de cette phase cubique, contrôlée par analyse thermogravimétrique, fournit sa composition à la fusion : le mélange initial CeO₂ — 1,5 TiO₂ est réduit en Ce₂Ti₃O_{8,6}.

Les interférences observées dans le diagramme de poudre de cette phase sont groupées dans le tableau V et correspondent à une maille élémentaire de paramètre *a*₀ = 3,88 Å.

TABLEAU V

Interférences observées dans les diagrammes de poudre des deux phases de type pérovskite.

Phase orthorhombique <i>a</i> ≈ <i>b</i> = 5,495 Å <i>c</i> = 7,75 Å		Phase cubique <i>a</i> ₀ = 3,88 Å	
<i>hkl</i>	θ° _{λCu}	<i>hkl</i>	θ° _{λCu}
002	11°5	100	11°5
111	12°80		
200 020 112	16°32	110	16°25
211 022	20°20	111	20°15
220 004	23°40	200	23°40
221	24°25		
310	26°50	210	26°45
131	27°20		
132 204 024	29°10	211	29°10
133	32°5		
224 400	34°13	220	34°20
042	36°70	300	36°70
331	37°40		
420 240	38°95	310	38°90
333	41°30		

Pour rendre compte des interférences observées dans le diagramme de la phase pérovskite de basse température, il faut faire subir une déformation à la maille

cubique ; la maille orthorhombique ainsi obtenue a pour paramètres :

$$a = 5,49 \text{ \AA} ; \quad b \simeq 5,49 \text{ \AA} ; \quad c = 7,75 \text{ \AA} ;$$

(le groupe d'espace est Pnma).

Cette maille est reliée à la maille cubique par les relations :

$$a \simeq b \simeq a_0\sqrt{2} ; \quad c \simeq 2a_0$$

et son volume est quatre fois plus grand que celui de la maille cubique correspondante.

L'expression entière la plus proche de celle établie pour la phase cubique $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8,6}$ est $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$. Elle correspond à un tiers de sites vacants dans les positions de coordinence 12 du composé $\text{Ce}_3\text{Ti}_3\text{O}_9$ ou $(\text{CeTiO}_3)_3$. Nous pouvons rapprocher cette formule de celle d'une phase déjà connue $\text{La}_{2+x}\text{Ti}_3\text{O}_9$; cette phase est déficitaire en lanthane et présente une structure pérovskite dont les paramètres varient avec x . Le titane y figure à l'état Ti^{IV} , accompagné de traces de Ti^{III} proportionnelles à x (27).

Dans $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$, la présence de titane tétravalent est liée à la formation d'un tiers de sites vacants dans le sous-réseau du cérium par le mécanisme suivant :



Pour rendre compte de la formule exacte, $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8,6}$, il faut en outre admettre que le remplacement de quelques atomes Ti^{IV} par des atomes Ti^{III} est responsable du défaut d'oxygène observé (dans ce cas, il correspond à la réduction de TiO_2 en $\text{TiO}_{1,875}$). La phase pérovskite obtenue s'écrit donc en toute rigueur :



Dans cette hypothèse les défauts affectent à la fois les sous-réseaux du cérium et de l'oxygène. Le titane trivalent continue à occuper les sites hexacoordinés de la structure, compte tenu de ses dimensions et de son affinité pour la coordinence 6.

Notons que, dans une étude sur les phases obtenues dans les systèmes Ce — Ti — O sous différentes atmosphères, Leonov et coll. (28) ont préparé un composé de structure pérovskite, auquel ils attribuent la composition $\text{Ce}_2\text{O}_3 - 3 \text{TiO}_{1,9}$. Ceci confirme nos résultats : Ti^{IV} n'est pratiquement pas réduit au sein du mélange, seul Ce^{IV} donne Ce^{III} .

Mélange de composition $\text{CeO}_2 - 2 \text{TiO}_2$. — Si les échantillons sont préalablement frittés entre 1 300° C et 1 350° C, ils correspondent au composé CeTi_2O_6 . Mais leur réduction est identique à celle d'un mélange : 33 p. 100 CeO_2 — 66 p. 100 TiO_2 .

La réduction de ce mélange depuis 1 150° C jusqu'à la température obtenue en plasma d'hydrogène ($\theta > 2\,000^\circ \text{C}$), donne un produit noir dont le diagramme de poudre présente les interférences d'une phase de structure pérovskite déformée et celles des oxydes Ti_3O_5 et Ti_5O_6 . La présence d'oxydes de titane libres indique que la phase obtenue est moins riche en titane que le composé initial. Cette phase pérovskite déformée est analogue à celle que nous avons obtenue par réduction

du mélange $\text{CeO}_2 - 1,5 \text{TiO}_2$. Sa composition n'a pas pu être déterminée car nous ne l'avons pas obtenue pure. Cependant elle doit être voisine de celle que nous avons établie pour la phase pérovskite cubique dans le paragraphe précédent ; la déformation observée est due à l'excédent de titane qui reste d'ailleurs en partie sous forme d'oxyde de titane libre.

Mélange de composition $\text{CeO}_2 - 3 \text{TiO}_2$. — La réduction de ce mélange d'oxydes, contenant 75 p. 100 d'oxyde de titane, donne un produit constitué de deux phases : un sous-oxyde de titane et une phase nouvelle isomorphe d'un composé $2 \text{La}_2\text{O}_3 - 9 \text{TiO}_2$ du système $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ (29).

Pour les mêmes raisons que dans le cas du mélange $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$, on suppose que cette phase nouvelle est un composé de la forme $2 \text{Ce}_2\text{O}_3 - 9 \text{TiO}_2$, c'est à-dire que le titane est resté tétravalent et que seul le cérium est passé à l'état de Ce^{III} .

La formation de ce composé $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, à partir du mélange initial, laisse une certaine quantité d'oxyde de titane libre qui est réduit conformément aux données thermodynamiques : en $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ à basse température, en Ti_3O_5 au-dessus de 1 200° C. Toutefois même à 2 000° C, nous n'observons jamais la présence de l'oxyde Ti_2O_3 .

Pour expliquer les résultats obtenus au cours de la réduction de CeTi_2O_6 , le domaine des recherches a été élargi à une partie du diagramme Ce — Ti — O (fig. 10).

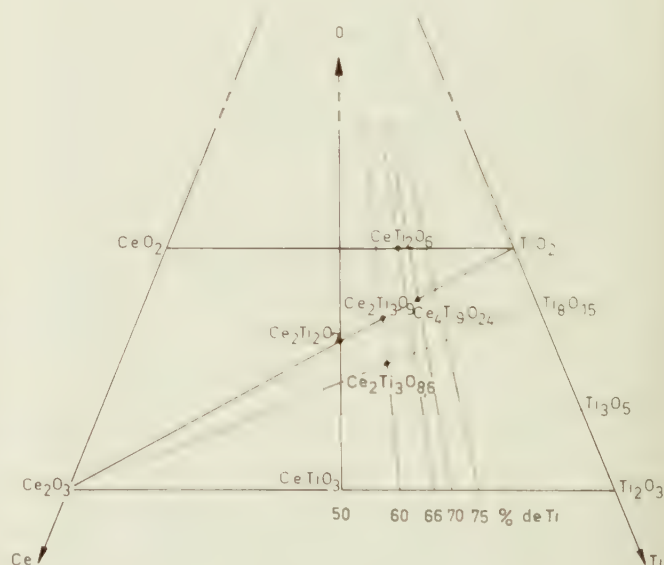


FIG. 10. — Emplacement des différentes phases du système Ce — Ti — O.

Ceci a permis de préparer ou d'identifier des composés analogues à ceux du système $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$. Ces composés $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$, phase pérovskite $\text{Ce}_2\text{Ti}_3\text{O}_{8,6}$, ne peuvent pas être préparés à l'air. Nous les obtenons en raison de la réduction sélective qui s'opère dans nos expériences : alors qu'il est réduit à l'état moyen de

$\text{Ti}^{3,33+}$ en présence d'un oxyde MO_2 non réductible, le titane tétravalent n'est pratiquement pas affecté par la réduction lorsqu'il est associé à l'oxyde de cérium (30).

Le tableau VI rassemble les résultats relatifs à l'état d'oxydation moyen du titane dans les différentes phases de réduction obtenues.

TABLEAU VI
État d'oxydation moyen du titane dans les phases de réduction des oxydes MO_2 , $n\text{TiO}_2$.

Teneur en Ti^{4+} dans la phase de départ			État moyen du titane dans la phase de réduction
MO_2 non réductible	TiO_2 pur	100 p. 100 de Ti^{4+}	$\text{Ti}^{3,33+}$ dans Ti_3O_5 à 1 200°
	ThTi_2O_6	66 p. 100	Ti^{3+} dans Ti_2O_3 à 2 000°
	HfTiO_4 et ZrTiO_4	50 p. 100	$\text{Ti}^{3,33+}$ dans $\text{ThTi}_2\text{O}_{5,33}$ $\text{Ti}^{3,33+}$ dans $\text{MTiO}_{3,66}$
MO_2 réductible	$\text{CeO}_2 - 3 \text{TiO}_2$	75 p. 100	Ti^{4+} dans $\text{Ce}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$
	$\text{CeO}_2 - 2 \text{TiO}_2$	66 p. 100	$\text{Ti}^{3,75+}$ dans phase pérovskite déformée
	$\text{CeO}_2 - 1,5 \text{TiO}_2$	60 p. 100	$\text{Ti}^{3,75+}$ dans phase pérovskite cubique
	$\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$	50 p. 100	Ti^{4+} dans $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

CONCLUSIONS

Les structures de certains oxydes mixtes MTiO_4 ou MTi_2O_6 ont été précisées, en particulier celles des composés HfTiO_4 et ThTi_2O_6 que nous avons synthétisés sous forme de monocristaux par la méthode d'évaporation de flux.

Ces deux composés ainsi que leurs homologues ZrTiO_4 et CeTi_2O_6 ont des structures caractérisées par des chaînes d'octaèdres (TiO_6). La position des cations M^{4+} par rapport à cette charpente détermine le type de structure du composé MO_2 , $n \text{TiO}_2$. Ces différents types structuraux peuvent être rapprochés suivant le cas de l'oxyde de titane sous la forme rutilé (MTi_2O_6) ou sous la forme de haute pression TiO_2 II (MTiO_4).

D'autre part, le comportement des oxydes

MO_2 , $n\text{TiO}_2$ vis-à-vis des réducteurs classiques (H_2 ou CO) peut se résumer ainsi : lorsque l'oxyde MO_2 est nettement plus stable que TiO_2 vis-à-vis de ces réducteurs, seul Ti^{4+} est réduit à l'état moyen $\text{Ti}^{3,33+}$ (correspondant à Ti_3O_5). C'est le cas lorsque $\text{MO}_2 = \text{ZrO}_2$, HfO_2 ou ThO_2 . Les oxydes CeO_2 et TiO_2 ont, au contraire, des stabilités voisines vis-à-vis des réducteurs utilisés. L'étude de la réduction a été faite dans un domaine de compositions du système $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$.

Il semble que Ti^{IV} engagé dans un oxyde ternaire soit moins sensible à la réduction lorsque l'oxyde MO_2 auquel il est associé est également sensible à la réduction : dans la réduction de différents mélanges $\text{CeO}_2 - \text{TiO}_2$, l'oxyde de titane n'est pratiquement pas réduit.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. J. STOECKER. — Thèse Paris. *Annales de Chimie*, 1960, 1459.

(2) M. PEREZ Y JORBA. — Thèse, Paris, 1962.

(3) Cl. DELAMARRE et M. PEREZ Y JORBA. — *Rev. Htes Temp. et Réfract.*, 1965, 2, 313.

(4) R. ROY. — *Mat. Res. Bull.*, 1966, 1, 299.

(5) A. HARARI, J. THERY et R. COLLONGUES. — *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, 1967, 3, 207.

(6) F. H. BROWN et P. DUWEZ. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1954, 37, 128.

(7) R. E. NEWNHAM. — *J. Am. Ceram. Soc.*, 1967, 50, 216.

(8) G. BLASSE. — *Z. anorg. allgem. Chem.*, 1966, 345, 222.

(9) A. HARARI, J. P. BOCQUET, M. HUBER et R. COLLONGUES. — *C. R.*, 1968, 267, 1316.

(10) Programme POLLUX. — Programmathèque du Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences.

(11) J. C. ZIMMER. — Thèse, Paris, 1968.

(12) Programme SAPHYR. — Centre de Calcul du C. N. R. S.; d'après W. R. BUSING, K. O. MARTIN, H. A. LÉVY, ORFLS, Oak Ridge National Laboratory Tennessee, 1962.

(13) A. PABST. — *Amer. Mineral.*, 1954, 39, 109.

(14) J. E. PATCHETT et E. W. NUFFIELD. — *Canadian Mineral.*, 1960, 483.

(15) H. SCHROKE. — *Neues Jb. Min. Mh.*, 1958, 70.

(16) M. PEREZ Y JORBA, H. MONDANGE et R. COLLONGUES. — *Bull. Soc. Chim.*, 1959, 4, 1065.

(17) A. D. WADSLEY et R. RUH. — *Acta Cryst.*, 1966, 21, 974.

(18) O. LOYE, P. LARUELLE et A. HARARI. — *C. R.*, 1968, 266, n° 7, 454.

(19) P. Y. SIMMONS, F. DACHILLE et R. ROY. — *Acta Cryst.*, 1967, 23, 334.

(20) A. F. WELLS. — *Structural Inorganic Chemistry*, 1962, 680.

- (21) O. LOYE. — *Thèse de 3^e cycle*, Paris, juin 1969.
- (22) A. HARARI et J. THÉRY. — *Rev. Int. Hautes Temp. et Réfract.*, 1969, 6, 29.
- (23) H. J. T. ELLINGHAM. — *J. Soc. Chem. Ind.*, 1944, 63, 125.
- (24) A. KAHN-HARARI. — *Thèse de Doctorat*, Paris, 1970.
- (25) L. H. BRINER. — *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 1065.
- (26) F. QUEYROUX, M. HUBER et R. COLLONGUES. — *C. R.*, 1970, 270, série C, 806.
- (27) M. KESTIGIAN et R. WARD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, 77, 6199.
- (28) A. I. LEONOV, M. M. PIRYUTKO et E. K. KALER. — *Izv. Akad. Nauk. S. S. S. R., Ser. Khim.*, 1966, 5, 587.
- (29) J. B. MACCHESNAY et H. A. SAUER. — *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1962, 45, 416.
- (30) A. KAHN-HARARI et J. THÉRY. — *C. R.*, 1970, 270, série C, 761.

